

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-020215

(43)Date of publication of application : 24.01.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B82B 3/00  
D01F 9/127

(21)Application number : 2001-202347

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP  
INST OF RESEARCH &  
INNOVATION  
NEC CORP

(22)Date of filing : 03.07.2001

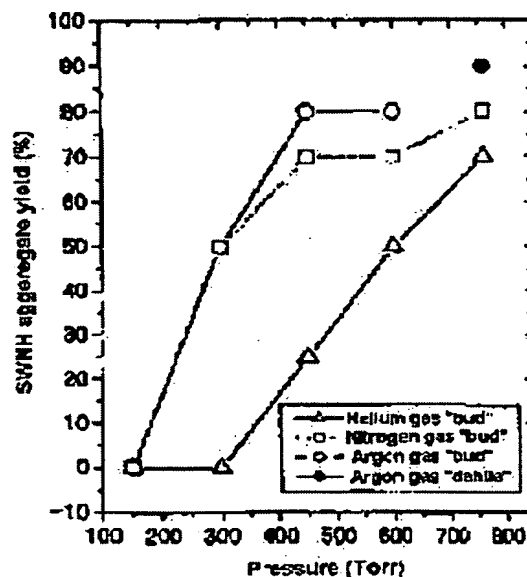
(72)Inventor : KASUYA DAISUKE  
IJIMA SUMIO  
KOMI FUMIO  
TAKAHASHI KUNIMITSU  
YUDASAKA MASAKO

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING AGGREGATE OF CARBON NANO- HORN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an aggregate of carbon nano- horns, by which a bud-shaped or dahlia-shaped aggregate of carbon nano-horns can be manufactured individually in high yield.

SOLUTION: The aggregate of carbon nano-horns having outer peripheral surface formed by the tips of the carbon nano-horns is manufactured by emitting into an inert gas the carbon vapor obtained by vaporizing a solid-state carbon- elemental substance in the atmosphere whose pressure is controlled according to the atomic or molecular weight of the inert gas.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-20215  
(P2003-20215A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	4 L 0 3 7
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-202347(P2001-202347)

(22) 出願日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(71) 出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
(71) 出願人 000173647  
財団法人産業創造研究所  
東京都文京区湯島1丁目6番8号  
(71) 出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号  
(74) 代理人 100093230  
弁理士 西澤 利夫

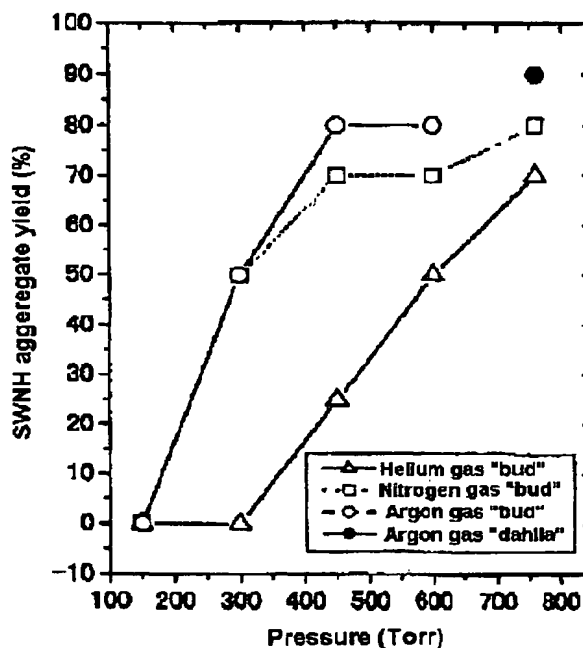
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノホーン集合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 つぼみ状とダリア状のカーボンナノホーン集合体を、それぞれを単独に、高収率で得ることができるカーボンナノホーン集合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 不活性ガスの原子量あるいは分子量に応じて圧力を制御した雰囲気中で、固体状炭素単体物質を蒸発させて炭素蒸気を不活性ガス中に放出させることで、カーボンナノホーンが先端を外周面にして集合したカーボンナノホーン集合体を、形状および大きさを制御して得るようにする。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 不活性ガスの原子量あるいは分子量に応じて圧力を制御した雰囲気中で、固体炭素単体物質を蒸発させて炭素蒸気を不活性ガス中に放出させることで、カーボンナノホーンが先端を外周面にして集合したカーボンナノホーン集合体を、形状および大きさを制御して得ることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【請求項2】 不活性ガスの温度を制御した雰囲気中で、固体炭素単体物質を蒸発させて炭素蒸気を不活性ガス中に放出させることで、大きさが制御されたカーボンナノホーン集合体を得ることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【請求項3】 固体炭素単体物質の蒸発はレーザー照射によるものであることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3いずれかの製造方法において、不活性ガス雰囲気を室温で、Ar700Torr以上に制御することで、ダリア状カーボンナノホーン集合体を得ることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【請求項5】 請求項1ないし3いずれかの製造方法において、不活性ガス雰囲気を室温、He300Torr以上、N<sub>2</sub>300Torr以上、あるいはAr150～700Torrに制御することで、つぼみ状カーボンナノホーン集合体を得ることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、カーボンナノホーン集合体の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、つぼみ状とダリア状のカーボンナノホーン集合体を、それぞれを単独に、80～90%以上の高純度で得ることができるカーボンナノホーン集合体の製造方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術とその課題】 近年、ナノメートルスケールの微細構造を有する炭素物質が、単層もしくは多層のカーボンナノチューブやカーボンナノホーン、フラーレン、ナノカプセル等として注目されている。

【0003】 これらのうちカーボンナノホーンは、単では一枚のグラファイトシートが直径2nm～3nm程度の円筒状に丸まり、その先端部が先端角約20°の円錐状となった形状を有している。このようなカーボンナノホーンが多数集合して円錐状の先端部を外側にして互いに結びつき、ダリアの花状の集合体を形成しているものをダリア状(dahlia-like)カーボンナノホーン集合体と呼んでいる。このダリア状カーボンナノホーン集合体は、エタノール吸着量が市販の活性炭よりも優れており、また、酸素などで部分的に燃焼させて孔

を開けると各種ガスを選択的に吸着することが、この出願の発明者らにより明らかにされている。

【0004】 また、ダリア状カーボンナノホーン集合体以外にも、つぼみ状(bud-like)カーボンナノホーン集合体の存在が知られている。つぼみ状カーボンナノホーン集合体は、直径0.3nm～3nm程度、長さ数nm～50nm程度のほぼチューブ状のカーボンナノホーンが多数集合した球状体である。ダリア状カーボンナノホーン集合体とは違ってその表面に角状の突起は見られず、かなり滑らかな表面を有し、ダリアの花に対してつぼみ状と表現されている。そして、ダリア状のものと同様に、従来の活性炭よりも優れた吸着特性を持つこと等が期待されている。

【0005】 これらのカーボンナノホーン集合体は、例えば、Ar760Torr程度の雰囲気下で、CO<sub>2</sub>レーザーを炭素源に照射することでダリア状カーボンナノホーン集合体を得られることが知られている。例えばこの条件の場合、得られるダリア状カーボンナノホーン集合体の直径は約80nm程度で、収率は75%程度となる。この収率は、レーザー強度を制御することによってある程度は最適化できるものの、実際には75%程度が限界であった。またカーボンナノホーン集合体の直径(大きさ)の制御は不可能であった。

【0006】 そしてつぼみ状カーボンナノホーン集合体については、ダリア状カーボンナノホーン集合体やアモルファス炭素との混合物として得られるためにさらに収率が低く、両者の収率を併せても60%と低いものであった。そのため、つぼみ状カーボンナノホーン集合体については、単独でまとまった量を製造することが困難であり、その性質や応用に関する研究は殆どなされていなかった。

【0007】 このように、カーボンナノホーン集合体については、その特異なナノスケール微細構造そのものについての検索とともに、生成方法、条件と構造との関係についてのさらなる精力的な検討が求められている状況にある。そして、これまで得られてきている知見を超え、カーボンナノホーン集合体の技術的可能性とその展望を開くことが必要とされている。

【0008】 そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、つぼみ状とダリア状のカーボンナノホーン集合体を、それぞれを単独に、高収率で得ることができるカーボンナノホーン集合体の製造方法を提供することを課題としている。

**【0009】**

【課題を解決するための手段】 そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0010】 すなわち、まず第1には、この出願の発明は、不活性ガスの原子量あるいは分子量に応じて圧力を

制御した雰囲気中で、固体状炭素単体物質を蒸発させて炭素蒸気を不活性ガス中に放出させることで、カーボンナノホーンが先端を外周面にして集合したカーボンナノホーン集合体を、形状および大きさを制御して得ることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法を提供する。

【0011】そして、この出願の発明は、第2には、不活性ガスの温度を制御した雰囲気中で、固体状炭素単体物質を蒸発させて炭素蒸気を不活性ガス中に放出させることで、大きさが制御されたカーボンナノホーン集合体を得ることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法を、第3には、固体状炭素単体物質の蒸発はレーザー照射によるものであることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法を提供する。

【0012】また、この出願の発明は、上記いずれかの製造方法において、第4には、不活性ガス雰囲気を室温で、Ar 700 Torr以上で制御することで、ダリア状カーボンナノホーン集合体を得ることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法を、第5には、不活性ガス雰囲気を室温で、He 300 Torr以上、N<sub>2</sub> 300 Torr以上あるいはAr 150~700 Torrに制御することで、つぼみ状カーボンナノホーン集合体を得ることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0014】まず、この出願の発明が提供するカーボンナノホーン集合体の製造方法は、不活性ガスの原子量あるいは分子量に応じて圧力を制御した雰囲気中で、固体状炭素単体物質を蒸発させて炭素蒸気を不活性ガス中に放出させることで、カーボンナノホーンが先端を外周面にして集合したカーボンナノホーン集合体を、形状および大きさを制御して得るようにしている。公知のカーボンナノホーン集合体の製造方法として、収率を高めるために炭素を蒸発させるためのレーザーの強度のみを制御する方法が知られているが、この出願の発明の方法は、その目的および手段を異にした、全く新しい方法を提供するものである。すなわち、カーボンナノホーン集合体を製造する不活性ガス雰囲気の条件を、不活性ガスの原子量あるいは分子量（つまり不活性ガスの種類）と、圧力および温度について制御することで、カーボンナノホーン集合体を、ダリア状あるいはつぼみ状の任意の形状および大きさのものとして得ることができるのである。なお、この出願の発明における“ダリア状”との表現は、従来法で得られるカーボンナノホーン集合体のように、多数のカーボンナノホーンが円錐状の先端部を外側にして集合した球状体が、まるでダリアの花のように見えることを表現しているものである。また、“つぼみ

状”とは、ダリア状と比較して、集合体の表面に角状の突起は見られず滑らかであって、まるでダリアの花びらの突起が形成される前のつぼみともとれることからそのように表現しているものである。

【0015】この出願の発明の方法において、固体状炭素単体物質としては、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。この固体状炭素単体物質を蒸発させて、カーボンナノホーンの形成源となる炭素蒸気を不活性ガス中に放出させる。固体状炭素単体物質の蒸発の手段としては、たとえばレーザー光やアーク等を照射して固体状炭素単体物質を3,000~20,000℃程度の高温に加熱することなどが例示される。

【0016】炭素の蒸発にレーザー光を使用する場合には、出力が20W以上で、パルス幅が20~500msの、たとえばCO<sub>2</sub>ガスレーザー光などの高出力レーザーを利用することができる。好ましくは連続発振のレーザーである。この出願の発明においても、公知の方法のごとくレーザーの強度を制御することはもちろん有効である。ただし、レーザー強度を最適範囲より大きくすると得られるカーボンナノホーン集合体の純度が低下してしまい、また逆に最適範囲より弱くすると炭素の蒸発量が減少してしまうので注意する必要がある。レーザー光は、固体状炭素単体物質の表面に対して適当な角度で照射する。具体的には、たとえば、レーザー光の照射角度は、前記の固体状炭素単体物質表面と照射レーザー光との角度として100~170°、より好ましくは120~140°の範囲である。照射時のレーザー光の固体物質表面へのスポット径は、0.5~5mm程度とすることが例示される。

【0017】上記の固体状炭素単体物質の蒸発は、この出願の発明の方法において特徴的な、制御された不活性ガス雰囲気下で行われる。この出願の発明において、不活性ガスとしては、Ar（アルゴン）、He（ヘリウム）等に代表される希ガスやN<sub>2</sub>（窒素）ガス等をはじめとする反応不活性なガスを、単体または2種以上の混合気体として用いることができる。また、不活性ガス雰囲気の圧力は、前記の不活性ガスの種類と相互に関連してカーボンナノホーン集合体の形状に影響を与えるため一概に示すことはできないが、およそ150 Torr以上の範囲でさまざまに調整することができる。これらの不活性ガスは、炭素のレーザー蒸発が行われる容器内を一旦10<sup>-2</sup>Pa以下に減圧して排気した後に導入することが好ましい。

【0018】上記の範囲で不活性ガスの種類および圧力を制御することで、カーボンナノホーン集合体を、ダリア状あるいはつぼみ状の任意の一方のものとして得ることができる。このようなカーボンナノホーン集合体の形状の制御は、雰囲気ガスの種類、特に原子量あるいは分子量と、圧力との2つの因子を相関的に制御することで実現されていると考えられる。また、不活性ガスの原子

量あるいは分子量、および圧力を制御することで、カーボンナノホーン集合体の大きさを制御することができる。さらに驚くべきことに、この出願の発明の方法において、ダリア状あるいはつぼみ状カーボンナノホーン集合体の収率は、80~90%程度、あるいはそれ以上と、従来に見られないほど高めることが可能となる。

【0019】より具体的には、たとえば、不活性ガスとしてArを用い、雰囲気圧を約700 Torr以上に制御することで、ダリア状カーボンナノホーン集合体を単独で、収率90%以上で得られることが例示される。また、不活性ガスとしてArを用いた場合でも、雰囲気圧を約150~700 Torrと低く制御することで、つぼみ状カーボンナノホーン集合体を単独で得ることができ、より限定的には、雰囲気圧を約400~600 Torrの範囲で制御することで、つぼみ状カーボンナノホーン集合体を単独で収率80%以上で得られることなどが例示される。

【0020】また不活性ガスの分子量（原子量）が小さい場合には、ダリア状カーボンナノホーン集合体は単独で得られにくい傾向がある。たとえば、Ar（原子量40）以外の、He（原子量4）の場合には、雰囲気圧を約700 Torrに制御することで、またN<sub>2</sub>（分子量28）の場合には、雰囲気圧を400~600 Torr程度とすることで、つぼみ状カーボンナノホーン集合体を収率80%で得ることができる。上記の圧力範囲よりも低く、Ar 150 Torr以下、He 300 Torr以下、N<sub>2</sub> 150 Torr以下の圧力とすると、アモルファス炭素が得られることになる。

【0021】したがって、分子量（原子量）が小さい不活性ガスであっても、雰囲気圧を十分高く制御することでダリア状カーボンナノホーン集合体を得られることが、また、分子量（原子量）がより大きな不活性ガスであれば、雰囲気圧を低く制御してもダリア状カーボンナノホーン集合体を得られることが予想される。

【0022】カーボンナノホーン集合体の大きさ（直径）についても、形状と同様に不活性ガスの分子量（原子量）および圧力によって変化し、不活性ガスの圧力を低下させると直径が減少し、また、不活性ガスの分子量（原子量）を低下させることによっても減少する。

【0023】またこの出願の発明においては、不活性ガス雰囲気温度を制御することでも、カーボンナノホーン集合体の大きさを制御することが可能とされる。カーボンナノホーン集合体の製造において、不活性ガス雰囲気温度は、一般的には15~35℃程度の室温でよいが、この出願の発明においては、不活性ガス雰囲気温度をより高温にすることで、カーボンナノホーン集合体の大きさを大きくすることも可能とされる。より好適には、100℃~2000度程度の範囲とすることで、室温の場合に比べて2~3倍程度の直径のダリア状またはつぼみ状のカーボンナノホーン集合体を得ることができ

る。

【0024】以上のようなこの出願の発明によると、カーボンナノホーン集合体の形状および直径の制御が可能となり、必要な構造や大きさの試料を適宜製造することができる。

【0025】従来より報告されているカーボンナノホーン集合体は、ダリア状カーボンナノホーン集合体については直径120 nm以下、代表的には100 nm程度で、つぼみ状カーボンナノホーン集合体については直径100 nm以下、代表的には70 nmであり、それらが混在したものとして得られていたが、この出願の発明によって、目的とする構造および大きさの試料を確実に得ることができ、カーボンナノホーン集合体の各種の応用研究等においても極めて有用である。

【0026】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0027】

【実施例】室温下、不活性ガス雰囲気30×30×25 cm<sup>3</sup>のアクリルチャンパー内で、グラファイト原料をレーザー蒸発させた。レーザーとしては、波長10.6 μm、パワー密度20 kW/cm<sup>2</sup>、パルス幅500 ms、1 HzのCO<sub>2</sub>レーザーを用いた。不活性ガスにはHe、N<sub>2</sub>、Arをそれぞれで用い、160~760 Torrの範囲で一定圧を保ちながら、流量を約30 l/minに調整した。

【0028】生成物としてのカーボンナノホーン集合体は、雰囲気ガスとともにトランスファーチューブ内を移動させ、チューブ単のフィルターで捕獲した。

<I> 雰囲気ガスをAr 760 Torrとした場合に得られたカーボンナノホーン集合体の電子顕微鏡像を図1に示した。ダリア状カーボンナノホーン集合体が単独で得られたことが確認された。収率は90%であった。このダリア状カーボンナノホーン集合体の直径は、平均約100 nmであった。

【0029】一方、雰囲気ガスをHe 760 Torrとした場合に得られたカーボンナノホーン集合体の電子顕微鏡像を図2に示した。つぼみ状カーボンナノホーン集合体が単独で得られたことが確認された。

<II> また、図3に、この実施例におけるカーボンナノホーン集合体の収率と雰囲気ガス圧の関係を、ガス種およびカーボンナノホーン集合体の形状について示した。図3に示したように、雰囲気ガスの圧力をN<sub>2</sub> 760 Torr、Ar 400~600 Torrとした場合にも、各々つぼみ状カーボンナノホーン集合体が高収率で得られることが確認された。

<III> 図4に、実施例における雰囲気ガスの圧力と得られたカーボンナノホーン集合体の直径を、雰囲気ガスの種類およびカーボンナノホーン集合体の形状ごとに例示した。つぼみ状カーボンナノホーン集合体の直径

は、不活性ガスの種類および圧力によって変化し、不活性ガスの圧力を低下させると直径が減少し、また、不活性ガスの分子量（原子量）を低下させることによって減少することが示された。

【0030】また、Ar 760 Torr および Ar 600 Torr の条件において雰囲気温度を1200℃に高めた場合に、直径約100～150nmのダリア状カーボンナノホーン集合体および直径約100～130nmのつぼみ状カーボンナノホーン集合体がそれぞれ得られた。

【0031】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0032】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、つぼみ状とダリア状のカーボンナノホーン集合体

を、それぞれ単独に、90%程度あるはそれ以上の高収率で得ることができることのできるカーボンナノホーン集合体の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

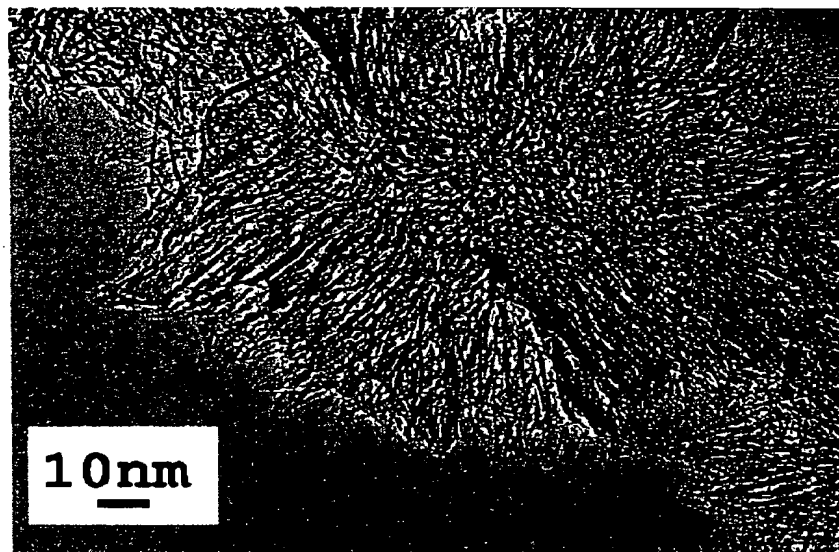
【図1】実施例において得られたダリア状カーボンナノホーン集合体の電子顕微鏡像を例示した図である。

【図2】実施例において得られたつぼみ状カーボンナノホーン集合体の電子顕微鏡像を例示した図である。

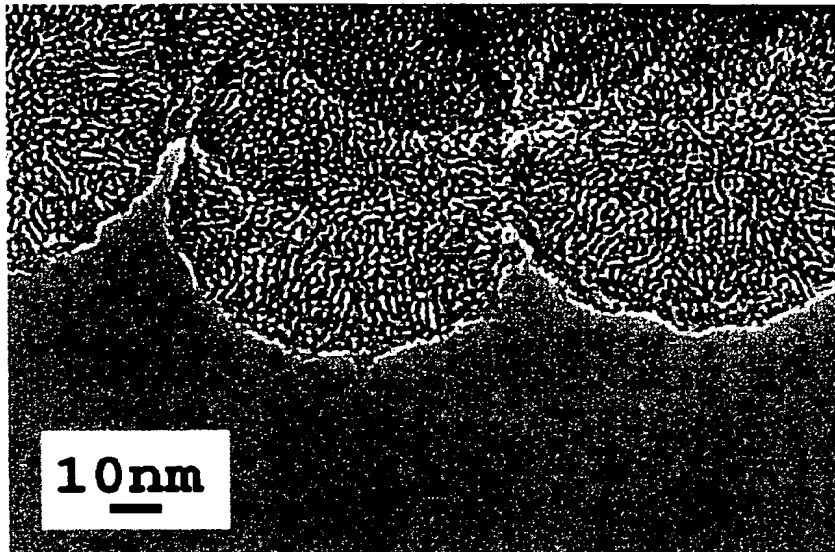
【図3】実施例におけるカーボンナノホーン集合体の収率と雰囲気ガス圧の関係を、ガス種およびカーボンナノホーン集合体の形状について例示した図である。

【図4】実施例における雰囲気ガスの圧力と得られたカーボンナノホーン集合体の直径を、雰囲気ガスの種類およびカーボンナノホーン集合体の形状ごとに例示した図である。

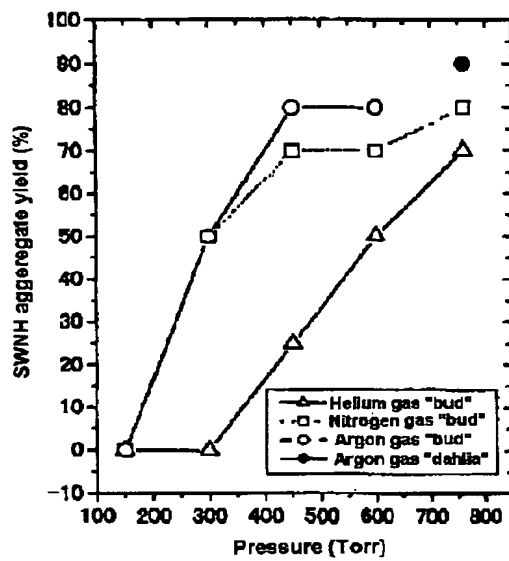
【図1】



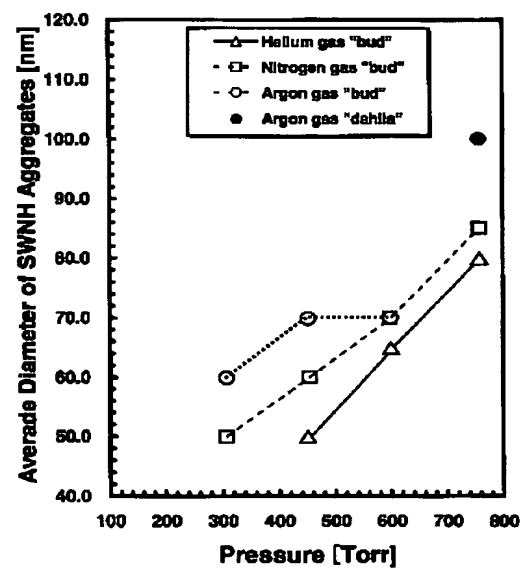
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 糟屋 大介  
千葉県柏市明原 1-7-25-903  
(72) 発明者 飯島 澄男  
愛知県名古屋市天白区平針 1-1110-402  
(72) 発明者 小海 文夫  
茨城県つくば市梅園 2-14-27

(72) 発明者 高橋 邦充  
千葉県野田市七光台344-1 ファミール  
野田514  
(72) 発明者 湯田坂 雅子  
茨城県つくば市東光台 2-8-3



Fターム(参考) 4G046 CA00 CC02 CC06  
4L037 CS01 CT06 FA02 PA19 PA21  
PA24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**